

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-45913

(43)公開日 平成10年(1998)2月17日

(51)Int.Cl.⁶

C 08 G 75/23
H 01 M 8/02

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 08 G 75/23
H 01 M 8/02

P

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-97157

(22)出願日

平成9年(1997)4月15日

(31)優先権主張番号

特願平8-97151

(32)優先日

平8(1996)4月18日

(33)優先権主張国

日本 (J P)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 岩崎 克彦

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式

会社内

(72)発明者 山本 武維

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式

会社内

(72)発明者 寺原 淳

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式

会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

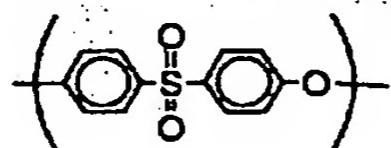
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子電解質、その製造方法およびそれを使用してなる燃料電池

(57)【要約】

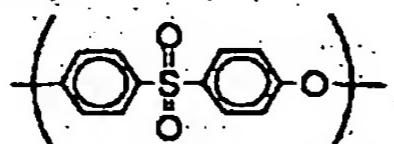
【課題】 安価であり、有機溶媒可溶性・熱可塑性であるために成形加工が容易であり、かつ構造制御が容易で耐水性が高く、高性能な燃料電池に適した高分子電解質、その構造制御容易な製造方法およびそれを使用してなる高性能な燃料電池を提供する。

【解決手段】 下記構造式で表わされる繰り返し構造単位からなるポリエーテルスルホンをスルホン化して得られるイオン交換基当量重量が800~5000g/m⁰1のスルホン化ポリエーテルスルホンよりなる高分子電解質、下記構造式で表わされる繰り返し構造単位からなるポリエーテルスルホンを、濃硫酸中にてスルホン化剤と反応させることによりスルホン化して、イオン交換基当量重量が800~5000g/m⁰1のスルホン化ポリエーテルスルホンを得る高分子電解質の製造方法、及び該高分子電解質を使用してなる燃料電池。.



【特許請求の範囲】

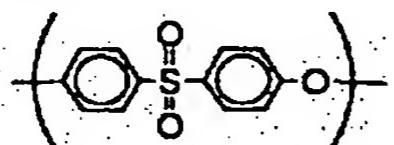
【請求項1】下記構造式で表わされる繰り返し構造単位からなるポリエーテルスルホンをスルホン化して得られるイオン交換基当量重量が800~5000g/mo1のスルホン化ポリエーテルスルホンよりなることを特徴とする高分子電解質。



【請求項2】イオン交換基当量重量が、1000~1500g/mo1であることを特徴とする請求項1記載の高分子電解質。

【請求項3】スルホン化ポリエーテルスルホンの60°Cにおける吸水率が、20%以下であることを特徴とする請求項1または2記載の高分子電解質。

【請求項4】下記構造式で表わされる繰り返し構造単位からなるポリエーテルスルホンを、濃硫酸中にスルホン化剤と反応させることによりスルホン化して、イオン交換基当量重量が800~5000g/mo1のスルホン化ポリエーテルスルホンを得ることを特徴とする高分子電解質の製造方法。



【請求項5】請求項1~3のいずれかに記載の高分子電解質を使用してなることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池に適した高分子電解質、その製造方法及びそれを使用してなる燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境問題のクローズアップとともに新エネルギー技術が社会の脚光を浴びるようになってきた。燃料電池技術は、これら新エネルギー技術の柱の一つとして数えられており、将来、最も重要なテクノロジーの一つとなるものと期待されている。なかでも電解質にプロトン伝導性の高分子を用いた高分子型燃料電池は、低温における作動性が良好であり、小型軽量化が可能等の特徴から特に注目されている。

【0003】高分子型燃料電池用の高分子電解質としては、例えば超強酸基含有フッ素系高分子であるナフィオン(Nafion: デュポン社の登録商標。以下同様。)が知られている。しかし、ナフィオンはフッ素系のポリマーであるため非常に高価であると同時に、燃料電池として使用する際には低保水性のために水分管理を十分にする必要がある。また、含フッ素化合物は、合成時および廃棄時の環境への配慮も必要となってくる。そこで、非フッ素系のプロトン伝導体の高分子電解質が市場から望まれていた。

【0004】非フッ素系ポリマーをベースとした高分子プロトン伝導体についても既にいくつかの取り組みがなされている。1950年代には、スチレン系の陽イオン交換樹脂が検討された。しかし、通常燃料電池に使用する際の形態である膜としての強度が十分ではなかったため十分な電池寿命を得るには至らなかった。

【0005】スルホン化芳香族ポリエーテルエーテルケトンを電解質に用いた燃料電池の検討もなされている。スルホン化芳香族ポリエーテルエーテルケトンの合成およびその特性に関する詳細な報告が、Polymer, 1987, vol. 28, 1009. にある。この中で、有機溶媒に難溶性の芳香族ポリエーテルエーテルケトン(以降、PEEKと略称することがある。)が、高度にスルホン化することにより有機溶媒に可溶となり成膜が容易になることが紹介されている。しかし、これらのスルホン化PEEKは、同時に親水性も向上し、水溶性となったりあるいは吸水時の強度低下などを引き起こす。燃料電池は通常燃料と酸素の反応により水を副生することから、特に、かかるスルホン化PEEKが水溶性となる場合にはそのまま燃料電池用電解質へ利用するには適さない。スルホン化PEEKの電解質に関する特開平6-93114号公報には、ポリマー合成時に架橋を起こし得る官能基を導入し、製膜後にこの官能基を架橋するプロセスを入れることにより、強度的にも優れた電解質が得られることが記載されているが、架橋プロセスが必要である。

【0006】Polymeric Materials Science and Engineering, 68, 122-123 (1993). および米国特許第5271813号明細書には、芳香族ポリエーテルスルホンのスルホン化物が水の電気分解装置の電解質として利用できることが記載されている(ここでポリエーテルスルホンとして用いられているUDEL P-1700は通常、ポリスルホン(以降、PSFと略称することがある。)に分類されるポリマーである。)。しかし、これらのポリマーのスルホン化物の一次構造やイオン交換基当量重量などの諸物性に関する記載はまったく無い。PSFは、その分子の繰り返し構造単位に非常にスルホン化されやすいジフェニルプロパン単位を有するため、得られたスルホン化PSFはスルホン化度が高くて吸水率が高く、水に溶解しないようにするのは困難であった。

【0007】Journal of Membrane Science, 83 (1993) 211-220. にはPSF(UDEL P-1700)やPESのスルホン化物について記載されている。それには、スルホン化PSFは完全に水溶性となってしまい、電解質としての評価ができないとされている。またスルホン化PESについては水溶性とはならないけれども、高吸水率の問題から架橋構造の導入を提案している。

【0008】

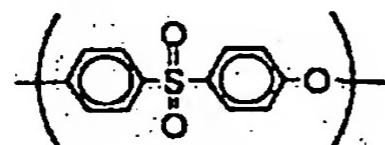
【発明が解決しようとする課題】これら従来の技術においては、得られる電解質が高価であったり、構造制御が困難で耐水性が不足して強度が不十分であったり、製造

や成形加工が困難もしくは煩雑である等の問題点があった。本発明の目的は、安価であり、有機溶媒可溶性・熱可塑性であるために成形加工が容易であり、かつ構造制御が容易で耐水性が高く、高性能な燃料電池に適した高分子電解質、その構造制御容易な製造方法およびそれを使用してなる高性能な燃料電池を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】このような事情をみて、本発明者らは鋭意研究の結果、比較的安価な耐熱性ポリマーであり、有機溶媒に可溶かつ熱可塑性であるスルホン化ポリエーテルスルホンを用いることで、容易に膜に転化でき、またスルホン化度を厳密に制御することで膨潤時の強度を十分に保ったまま高性能な燃料電池に適する電解質となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】即ち本発明は、下記構造式で表わされる繰り返し構造単位からなるポリエーテルスルホンをスルホン化して得られるイオン交換基当量重量が800～5000g/mo1のスルホン化ポリエーテルスルホンよりなる高分子電解質、下記構造式で表わされる繰り返し構造単位からなるポリエーテルスルホンを、濃硫酸中にてスルホン化剤と反応させることによりスルホン化して、イオン交換基当量重量が800～5000g/mo1のスルホン化ポリエーテルスルホンを得る高分子電解質の製造方法、及び該高分子電解質を使用してなる燃料電池にかかるものである。



【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳しく説明する。本発明で使用するポリエーテルスルホン（以降、PESと称することがある。）は、上記の繰り返し構造単位からなるポリマーであって、公知のいかなるものも使用できる。例えば、スミカエクセル PES3600P、PES4100P、PES4800P、PES5200P（住友化学工業株式会社の登録商標。以下同様。）等がある。

【0012】該ポリエーテルスルホンの分子量には特に制限はないが、好ましくは重量平均分子量が5,000～20,000、さらに好ましくは10,000～100,000である。分子量が5,000より小さいと製膜後に得られる膜の強度が弱くなったり、分子量が200,000より大きいと成形加工が困難となることがあり、好ましくない。

【0013】ポリエーテルスルホンをスルホン化する方法、すなわちスルホン酸基を導入する方法としては、たとえば特開平2-16126号公報あるいは特開平2-208322号公報等に記載の方法が公知である。具体的には、例えば、ポリエーテルスルホンを濃硫酸中にて、クロロ硫酸あるいは発煙硫酸といったスルホン化剤と反応させることによりスルホン化する。スルホン化剤

にはポリエーテルスルホンをスルホン化するものであれば特に制限はなく、上記以外にも三酸化硫黄等を使用することができる。この方法によりポリエーテルスルホンをスルホン化する場合には、スルホン化の度合いは、スルホン化剤の使用量、反応温度および反応時間により、容易に制御できる。

【0014】スルホン化の度合いは、イオン交換基当量重量の値として800～5000g/mo1である。好ましくは、1000～1500g/mo1である。イオン交換基当量重量が、800g/mo1より低いと、燃料電池用電解質膜として使用する際に、十分な該高分子の耐水性および含水時の機械的強度が得られず、5000g/mo1より高いと出力性能が低下することがあるのでそれ好ましくない。

【0015】ここで、イオン交換基当量重量とは導入されたスルホン酸基単位モルあたりのスルホン化ポリエーテルスルホンの分子量であり、値が小さいほどスルホン化度が高いことを示す。イオン交換基当量重量は、¹H-NMRスペクトロスコピー、元素分析、非水滴定（規定液：カリウムメトキシドのベンゼン・メタノール溶液）等により測定が可能である。試料の純度によらずイオン交換基当量重量の測定が可能であることから、¹H-NMRスペクトロスコピーが好ましい方法である。

【0016】スルホン化したポリエーテルスルホンは、燃料電池に使用するにはその吸水率が20%以下であることが好ましい。吸水率が20%を越えると膜の機械的強度が低下して穴があき、爆発を起こす場合があり好ましくない。ここでいう吸水率とは、乾燥後のスルホン化ポリエーテルスルホンを60℃の脱イオン水中に24時間浸漬して吸水させた際の、吸水前後の重量増加分（%）をさす。吸水率はより好ましくは10%以下であり、さらに好ましくは5%以下である。

【0017】高分子電解質は燃料電池用として使用する際には、通常膜の状態で使用される。スルホン化したポリエーテルスルホンを膜へ転化する方法に特に制限はないが、溶液状態より製膜する方法あるいは溶融状態より製膜する方法等が可能である。前者では、たとえば、スルホン化ポリエーテルスルホンをN,N-ジメチルホルムアミド等の溶液よりガラス板上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜する方法が例示できる。製膜に用いる溶媒は、高分子を溶解し、その後に除去し得るものであるならば特に制限はなく、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、あるいはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好適に用いられる。膜厚は、溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。溶

融状態より製膜する場合は、溶融プレス法あるいは溶融押し出し法等が可能である。

【0018】膜の厚みは、特に制限はないが通常10～200μmのものが好適に使用される。実用に耐える膜の強度を得るには10μmより厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能の向上のためには200μmより薄い方が好ましい。

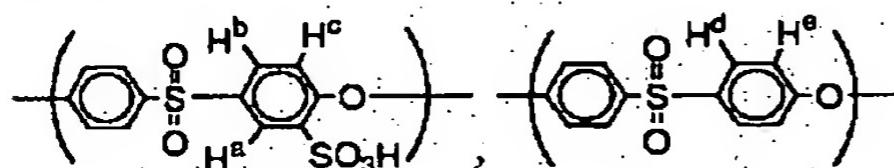
【0019】また、本発明の電解質を製造する際に、通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤、等の添加剤を、本発明の目的に反しない範囲内であれば使用できる。

【0020】燃料電池として用いる際の電解質と電極の接合法についても特に制限はなく、公知の方法（例えば、電気化学、1985, 53, 269. 記載の化学メッキ法、J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 1988, 135(9), 2209. 記載のガス拡散電極の熱プレス接合法など）を適用することが可能である。

$$s \div (S+s) = x \div \{4(1-x) + 3 \times x\} \quad (1)$$

$$[\text{イオン交換基当量重量}] = (232 + 80 \times 2 \times x) \div (2 \times x) \quad (2)$$

【0024】



【0025】(2) 吸水率(%)

製膜、乾燥後の膜を、60°Cの脱イオン水中に24時間浸漬して吸水させた。吸水前後の重量増加分を吸水率として%で示した。

【0026】(3) 燃料電池出力性能評価
電極を接合した電解質を評価セルに組み込み、燃料電池出力性能を評価した。反応ガスには、水素／酸素を用い、共に1気圧の圧力にて、23°Cの水バブラーを通して加湿した後、評価セルに供給した。ガス流量は、水素60ml/min.、酸素40ml/min.、セル温度は23°Cとした。電池出力性能は、H201B充放電装置（北斗電工株式会社製）により評価した。

【0027】実施例1

ポリエーテルスルホン、スミカエクセル PES5200P (1 w/v%ジメチルホルムアミド溶液の25°Cにおける還元粘度: 0.52 dl/g) を、100°Cにて一晩減圧乾燥した。温度計、窒素導入管、滴下ロートおよび攪拌機を備えた500ml丸底フラスコに、25gのポリエーテルスルホンと濃硫酸125mlを仕込み、窒素気流下、室温にて一晩攪拌して均一な溶液とした。この溶液に、窒素気流下、攪拌しながら、滴下ロートより48mlのクロロ硫酸を添加した。滴下開始後しばらくはクロロ硫酸が濃硫酸中の水分と激しく反応して発泡するためゆっくりと滴下し、発泡が穏やかになった後は5分以内に滴下を完了させた。滴下完了後の反応溶液を、23°Cにて6時間攪拌してポリエーテルスルホンのスルホン化

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各物性の測定条件は次の通りである。

【0022】(1) イオン交換基当量重量(g/mo)

1.)

精製、乾燥後のスルホン化ポリエーテルスルホンを、重水素化ジメチルスルホキシドに溶解し、200MHz ¹H-NMRスペクトロスコピー（ブルカー（Bruker）社製 AC200P）により測定した。¹H-NMRスペクトラルより、下記の構造式中H^aに起因する8.2～8.5ppmのシグナルの面積(s)と他の芳香族領域のプロトン(H^b、H^c、H^d、H^e)に起因する6.8～8.2ppmのシグナルの面積(S)より、下式(1)によりベンゼン環1個あたりのスルホン酸基の導入量(x)を算出した。イオン交換基当量重量は下式(2)より求められる。

【0023】

(1)

を実施した。反応溶液を3リットルの脱イオン水にゆっくりと滴下することでスルホン化ポリエーテルスルホンを析出させ、ろ過回収した。析出した沈殿は、ミキサーによる脱イオン水洗浄と吸引ろ過による回収操作を、洗液が中性になるまで繰り返した後、80°Cにて一晩減圧乾燥した。得られたスルホン化ポリエーテルスルホンのイオン交換基当量重量は2100g/mo1であった。

【0028】該ポリマーを、N-メチルピロリドン溶液よりガラス基板上に流延塗布し、80°Cにて徐々に減圧度を上げながら一晵減圧乾燥後、さらに150°Cにて昇温して3時間減圧乾燥し、完全に溶媒を除去した。得られた膜は、淡褐色透明の柔軟な膜であり、厚みは60μm、吸水率は1%以下であった。該膜を直径30mmの打ち抜いた後、膜の両面に化学メッキ法にて直径20mmの白金黒電極を接合した。化学メッキは、膜双方の面にそれぞれ3wt%塩化白金酸水溶液2mlを10wt%水素化ホウ素ナトリウム水溶液にて還元することで行ない、その後1規定塩酸によりスルホン酸基をプロトン化し、脱イオン水により洗浄した。電極を接合した電解質を評価セルに組み込み、燃料電池出力性能を評価した。得られた電流密度-電圧プロットを図1に示す。

【0029】実施例2～5

実施例1と同様にして、スルホン化ポリエーテルスルホンの合成、製膜を実施した。スルホン化反応条件、得られたポリマーのイオン交換基当量重量、N-メチルピロリドン溶液より製膜した膜の特性を表1にまとめた。実施例2～5で得られた全てのポリマーが製膜可能であった。

【0030】実施例2で得られたポリマーは実施例1と同様の方法により電極を接合し、実施例3および4で得られたポリマーは、ガス拡散電極を熱プレス接合し、評

価に用いた。その接合法を次に述べる。ガス拡散電極には、 0.38 mg/cm^2 の白金を担持させた米国E-TEK INC. 製電極を使用した。 20 mm φに打ち抜いたガス拡散電極に、接合剤として5wt%ナフィオン溶液（米国アルドリッヂ社、低級アルコール／水混合溶媒） 0.1 ml を均一に含浸させ、 80°C にて2時間減圧乾燥して溶媒を除去した。該電極は、電解質とともに沸騰した脱イオン水中に2時間浸漬することで吸水させた。水中より取り出し、表面に付着した水分を除いた後、電極2枚で電解質を電極の触媒面が電解質側に向くようにして挟み、 80°C 、 80 kgf/cm^2 にて90秒間プレスし、電極接合体を得た。得られた電極接合体の燃料電池出力性能を評価した。実施例2の電流密度－電圧プロットを図1に、実施例3および4の電流密度－電圧プロットを図2に示す。

【0031】比較例1

実施例1と同様にして、ポリエーテルスルホンの濃硫酸溶液にクロロ硫酸を滴下し、その後 40°C とやや高温にて5時間反応を行なった。得られたポリマーは製膜可能であったが、 60°C での吸水率は70%に達した。 25°C での吸水率は13%であった。この膜は含水状態での機械的強度が十分でなく、燃料電池用電解質に適さない。

い。

【0032】比較例2

比較例1と同様にして、ポリエーテルスルホンのスルホン化を、 40°C にて6時間行なった。得られた反応溶液を脱イオン水に投入した際に、ポリマーの沈殿は得られず、得られたポリマーは水溶性であった。

【0033】比較例3

ナフィオン117膜を電解質として用い、燃料電池出力性能を評価した。ナフィオン膜は、 30 mm φに打ち抜いた後、 100°C の5%過酸化水素水中にて30分、続いて 100°C の5%希硫酸中に30分浸漬した後、 100°C の脱イオン水にてよく洗浄した。洗浄後の膜に、実施例1に示した化学メッキ法により電極接合した。電池出力性能を評価し、得られた電流密度－電圧プロットを図1に示す。

【0034】比較例4

比較例3と同様にして処理したナフィオン117膜に、実施例3と同様にしてガス拡散電極を接合した。電池出力性能を評価し、得られた電流密度－電圧プロットを図2に示す。

【0035】

【表1】

	反応条件			イオン交換基 当量重量 (g/mol)	膜厚 (μm)	吸水率 (%)	電極接合法
	クロロ硫酸 添加量 (ml)	温度 (°C)	時間 (h)				
実施例1	48	23	6.0	2,100	60	<1	化学メッキ法
実施例2	62	23	6.5	1,300	120	<1	化学メッキ法
実施例3	実施例2のポリマーを使用			1,300	100	<1	ガス拡散電極／熱プレス
実施例4	48	25	10	1,200	120	<1	ガス拡散電極／熱プレス
実施例5	48	25	15	870	110	5.4	
比較例1	48	40	5.0	720	80	70	
比較例2	48	40	6.0	—	—	—	
比較例3	ナフィオン117を使用			1,100	180	17	化学メッキ法
比較例4	ナフィオン117を使用			1,100	180	17	ガス拡散電極／熱プレス

【0036】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明により、安価で成形加工が容易で、容易に膜に転化でき、かつ膨潤時の強度を十分に保ち得る、燃料電池に適した高分子電解質が提供される。さらには、該高分子電解質の容易な製造方法、及び該高分子電解質を使用してなる出

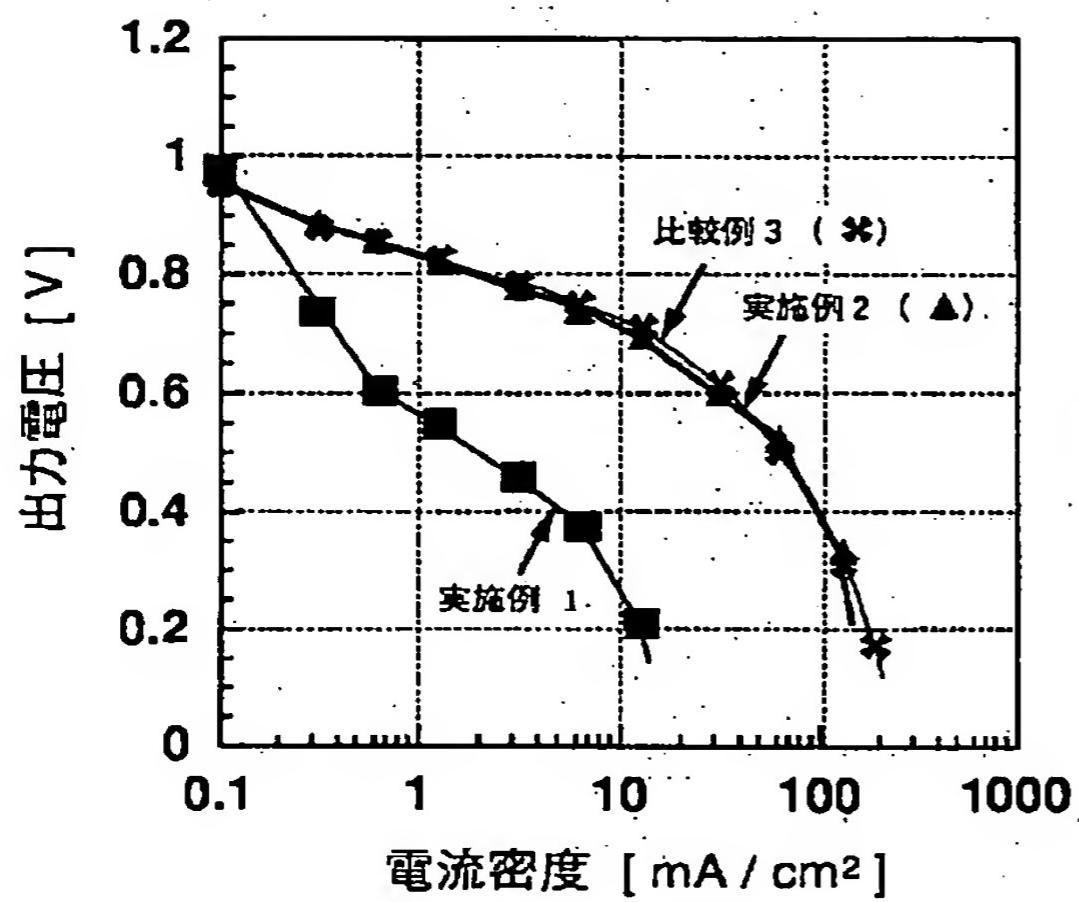
力性能が高い燃料電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

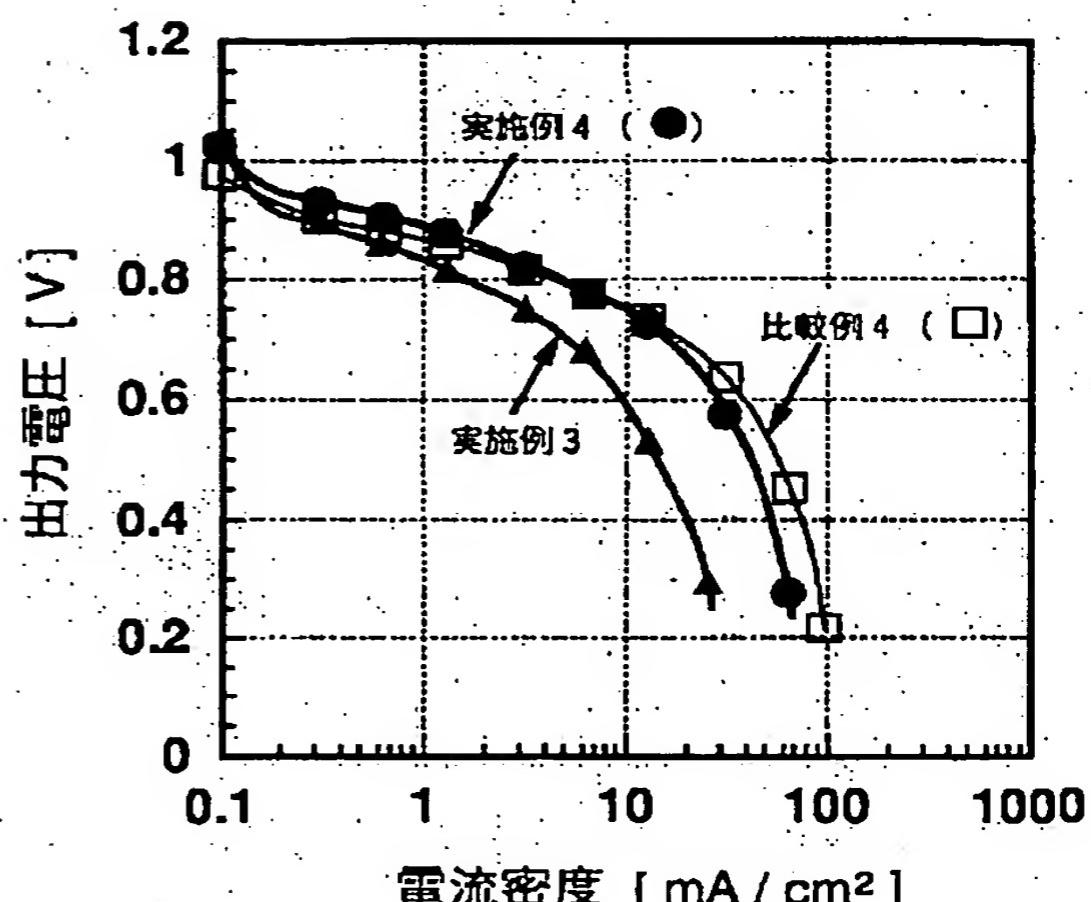
【図1】実施例1、2および比較例3における燃料電池出力性能を示す電流密度－電圧プロットである。

【図2】実施例3、4および比較例4における燃料電池出力性能を示す電流密度－電圧プロットである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 磯部 通久
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内